

POSTECH 2019 Environmental Research Program

Nanotechnology of nZVI for water and soil treatment and Fate of nZVI In the Edible plant

Environmental Fusion Technology Laboratory, POSTECH

Prof. Yoon-Seok Chang

Department OF Environmental Energy Engineering, Chonnam National University

Ingyu song

Contents

1. Introduction	1
1.1. Nanotechnology	1
1.2. Physicochemical properties of Nano materials	1
1.2.1. Large fraction of surface atoms	2
1.2.2. Quantum size effect	3
1.3. nZVI : versatile material for environmental remediation	5
2. Fate of nZVI in the Edible Plant.....	6
2.1. Concerns for eco-toxicity of nZVI in living system	6
2.2. The reduction-based strategies of iron acquisition in plant	8
2.3. Method.....	8
2.3.1. Determination of iron in plant	8
2.3.2. Magnetic Property Measurement.....	8
2.3.3. Microscopic Observation.....	9
2.3.4. Synchrotron-based X-ray Absorption Spectroscopy	9

1. Introduction

1.1. Nanotechnology

나노 기술은 일반적으로 약 1~100nm의 크기에서 특별한 물성을 갖는 물질, 기기, 시스템을 만들거나 사용하는 능력으로 정의된다. Nano scale의 물질들은 Quantum Size Effect와 단위 부피 당 표면 원자의 증가로 bulk물질과는 다른 전기적, 자기적, 광학적, 기계적 물성을 나타내어, 여러 산업 분야에서 혁명적인 기술의 개발을 가능하게 하고 있다.

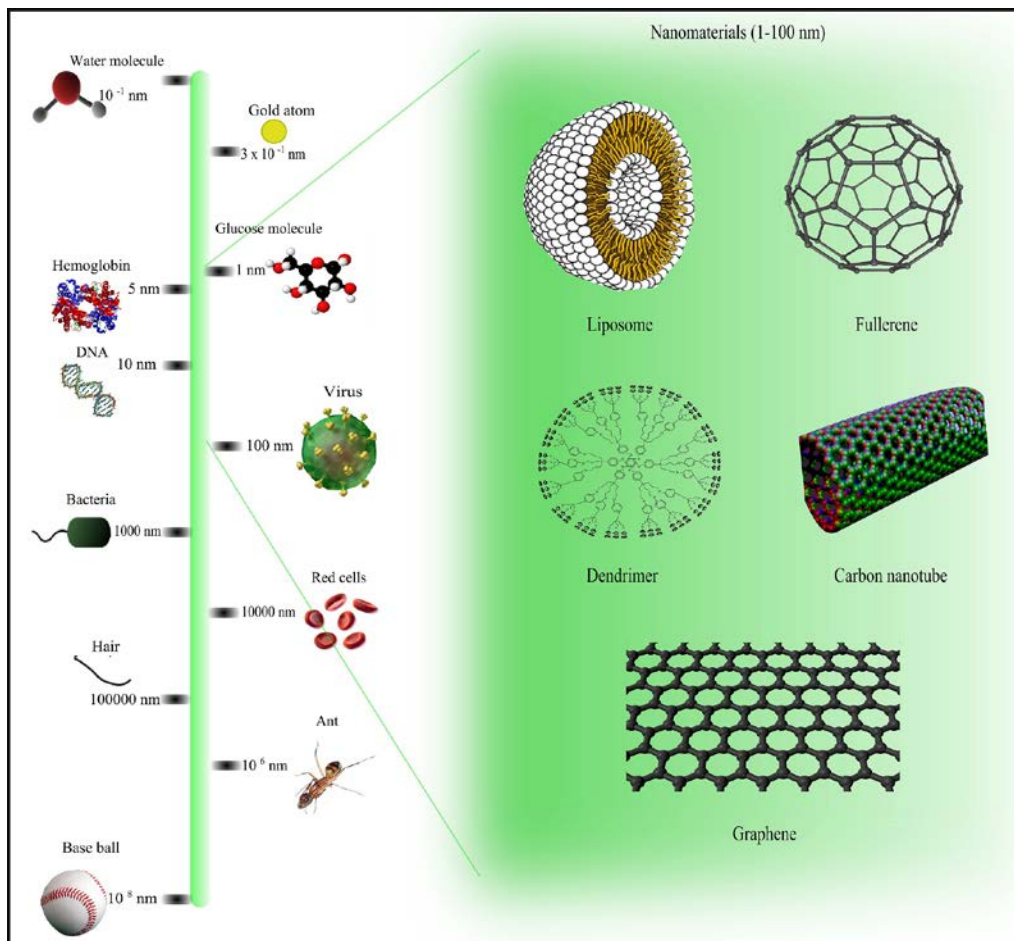


Figure 1. Relative size comparison of nanomaterials, hereditary, microbiological and other biological entities. Bodies visible by light and transmission electron microscopy are indicated and a scale bar denotes the size range of the respective hereditary materials, biological entities and nanomaterials ($0.1-10^8$ nm)

1.2. Physicochemical properties of Nano materials

일반적으로 bulk수준의 고체 결정질이나 금속의 경우 그 것의 물리·화학적 성질은 그 크기와 무관하게 나타난다. 그러나 이러한 물질들이 나노수준의 particle size로 줄어들게 되면, 그 크기 변

화에 따라 물리·화학적 성질에서 매우 주목할 만한 변화를 가져온다. 이러한 나노물질의 물리화학적 성질의 변화는 대부분 large fraction of surface atoms (Section 2.1) 와 Quantum Size Effect (Section 2.2)의 2가지 이유로 해석될 수 있다.

1.2.1. Large fraction of surface atoms

결정의 크기가 작아지면 전체 원자에 대한 표면원자의 비가 크게 증가하며, 이러한 결과는 물질의 열역학적 성질에 큰 변화를 일으킬 수 있다. 일반적으로 고체 물질의 표면 원자들은 내부 원자들과 비교하여 자유에너지에 큰 기여를 하는데 결정의 크기가 감소하면 전체 원자 중의 배위수가 충족되지 않은 표면원자의 비가 상당히 큰 부분을 차지하게 된다. 결국 bulk물질이 nano size로 작아질수록 surface energy가 증가하게 되며, 이와 같은 이유로 nano결정의 열역학적 성질이 변화하게 된다. 예를 들어 particle의 size가 일정 수준으로 작아짐에 따라 물질의 녹는점이 내려가는 현상이 일어나게 된다. (Fig. 2) 또한 에너지state가 올라간 nano 결정은 자성의 변화를 가져올 수 있다. 자성의 근원은 입자의 규칙적인 배열에서 비롯되며, bulk수준의 고체결정질이 nano수준의 입자가 될 때, 원자들이 가지는 운동에너지가 높아지게 된다. 이는 입자의 규칙적인 배열을 흐트러지게 할 수 있고 이를 통해 더욱 낮은 온도에서 자력을 약화시킬 수 있다. 예를 들어 강자성인 bulk 수준의 철 금속은 nano size에서 초상자성(superparamagnetic)을 띄게 된다.

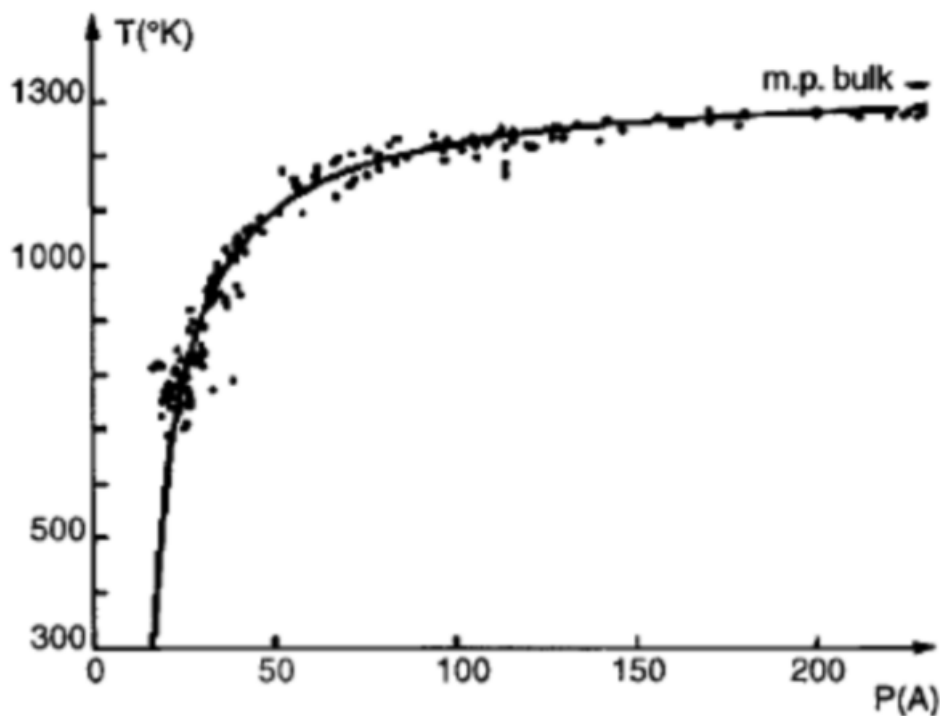


Figure 2. The melting point of bulk gold is of 1337K and decreases rapidly for nanoparticles with diameters below 5nm. (Ph. Buffat and J.-P. Borel, Phys Rev. A13,2287(1976).)

1.2.2. Quantum Size Effect

나노size의 결정은 불연속적 전자 에너지 준위를 가진 결정과 연속적 에너지 밴드를 가진 bulk 결정의 중간의 성격을 가질 수 있다. 전자의 물질파 (de Broglie wavelength, $\lambda = h/p$)의 파장의 길 이 보다 particle의 size가 더 작을 때 즉, 금속이 나노 수준의 크기가 되면 particle 또는 결정은 미시적인 세계의 양자역학적 에너지의 불연속성을 가질 수 있으며 이러한 효과를 Quantum Size Effect라고 한다.

고체는 물질의 상 중 하나로, 원자, 이온, 분자가 규칙적인 배열로 놓인 상태이다. 고체 역시 전 류를 전도하는 성질 중 하나를 띠게 되어 있고, 이러한 성질의 원인을 단순한 분자오비탈 관점으 로 설명하기 힘들다. 고체, 그 중에서도 금속은 수많은 원자들이 연속적으로 배열되어 있어 MO 를 단순히 적용하는 것으로는 해석이 어렵다. 이를 해석하기 위해 현 시대의 금속의 자유전자모 형을 기초하는 띠 이론(band theory)의 개념이 적용된다.

금속의 원자가 응집하여 고체가 될 때, 원자의 가장 바깥껍질 궤도에 있던 원자가전자는 각각 의 원자에 속박되지 않고 고체의 내부를 자유로이 돌아다니게 되는데 이는 고체내에서 원자가전 자가 복수의 이온(양전하)으로부터 같은 정도로 강한 퍼텐셜을 받게 되기 때문이다. 이와 같은 수 많은 자유전자구름의 연속적인 interaction에 의해 연속적인 결합성, 반결합성 분자오비탈을 형성 하게 되고 최종적으로 이는 일종의 띠와 같은 모형이 되며, 이 때 전자가 채워져 있는 에너지준 위의 띠를 valence band, 채워지지 않은 에너지준위의 띠를 conduction band라고 한다. 이 두 밴 드의 HOMO, LOMO사이의 에너지의 차이를 band gap이라고 하며 이것의 차이로 conductor, semiconductor, insulator 을 구분한다.

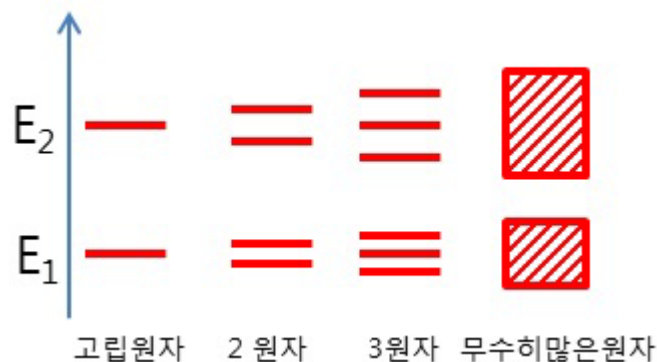


Figure 3. Molecular orbitals for metals. The difference in energy between successive MOs decreases and the energy levels merge into an almost continuous band (hence, the term band theory)

이 때, 전자의 물질파 (de Broglie wavelength, $\lambda = h/p$)의 파장의 길이 보다 particle의 size가 더 작을 때, 즉 금속이 나노 수준의 크기가 될 때, 도체금속은 valence band, conduction band 간의 에너지 준위가 양자화 되면서 에너지 band gap의 증가가 일어나게 된다. 예를 들어 CQD

(Colloidal Quantum Dot)의 경우 particle의 크기가 작아질수록 더 큰 에너지를 가진 짧은 파장의 빛을 흡수하여 excited되어 다시 ground state로 돌아갈 때, 각 각의 CQD size에 따라 광학적 성질이 바뀌게 된다.

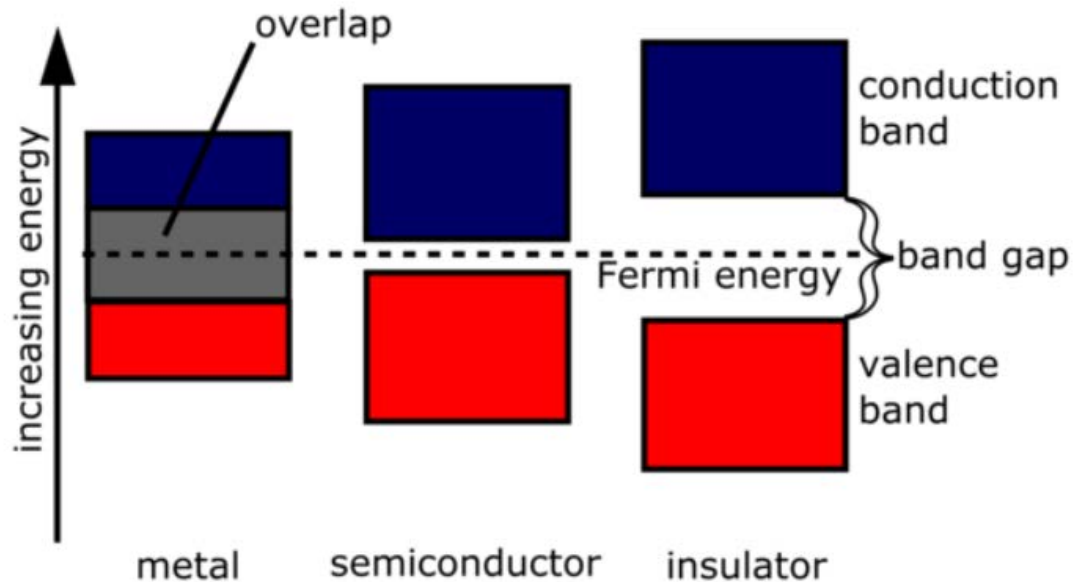


Figure 4. Distinction of energy-level diagram among metals, semiconductors and insulators.

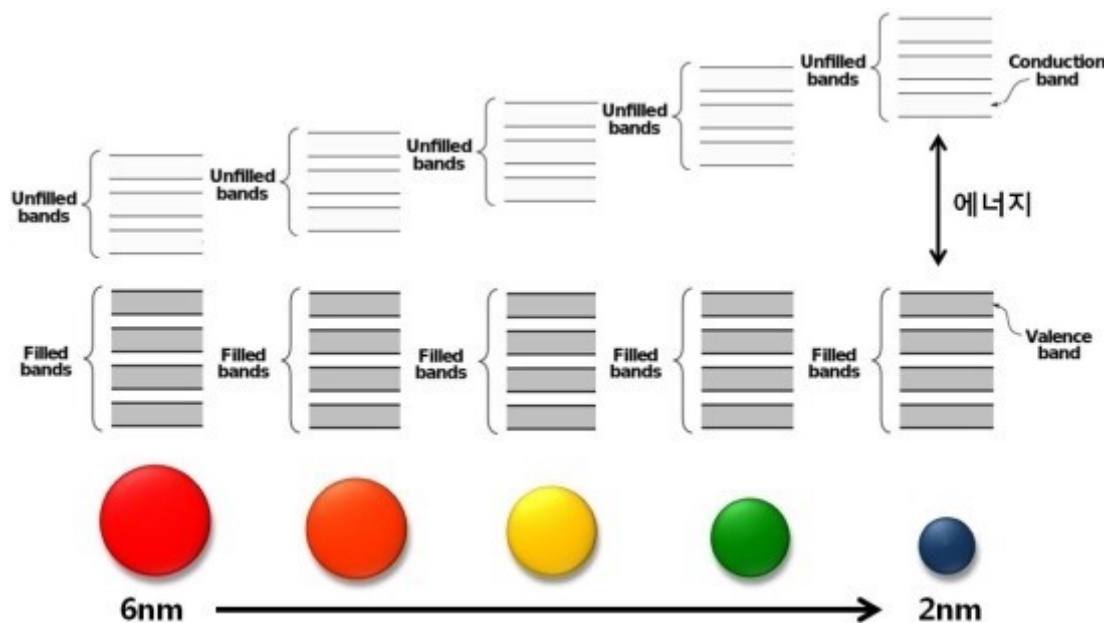


Figure 5. Size-dependent absorption enables CQDs to be tuned to absorb, sequentially,. As the Nano CQD size decreases, band gap between valence band and conduction band can be increased and each CQD particle can absorb more higher frequencies, respectively.

1.3. nZVI : versatile material for environmental remediation

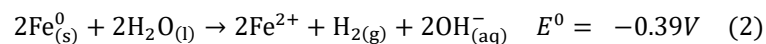
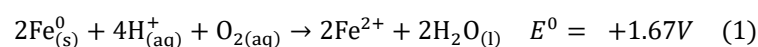
1.3.1 A new tool for groundwater treatment

나노기술의 도입이 오염물질의 처리기술개발에 큰 전환점이 된 이후, 나노 물질을 이용한 토양-지하수 복원에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 이 중 대표적인 사례인 nZVI를 이용한 유기 오염물질의 분해 연구는 큰 주목을 받고있는 분야이다. 또한 nZVI는 지하수의 in-situ treatment를 위해 큰 규모로 토양 속으로 주입된 유일한 engineered nanoparticle이다.

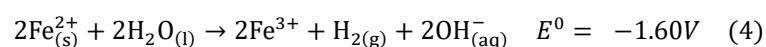
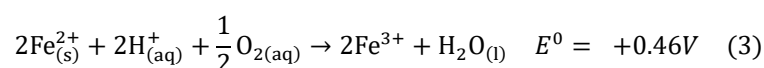
Particle size가 작아질수록 전체 원자 중 표면원자의 비율이 증가하게 되며, 이는 입자가 charge stabilization을 위해 다른 원자, 분자 또는 complex와 absorption, interaction 그리고 reaction하는 경향을 더욱 강하게 한다. 또한 나노 입자는 입자 표면과 용매의 interaction이 용매와의 밀도 차이를 극복하기에 충분히 강하기 때문에 aqueous systems에서 colloid와 같이 거동하는 emersion의 상태를 가질 수 있다. 이러한 독특한 특성은 groundwater systems에서 수질오염물질들을 제거하는데 도움을 준다. 또한 정화 기술로서 나노size 철 입자는 다른 현장적용방법에 비해 1) high reactivity for contaminant removal 2) sufficient mobility within porous media, 3) sufficient reactive longevity, 4) low toxicity 등 여러 가지 장점을 갖고 있으며, 사용되는 영가철 제조단가는 3만원/kg으로 저렴한 편이다. 이러한 nZVI의 화학적, 경제적 이점때문에 지하수에 존재하는 오염물질을 제거하는 연구가 주목받고 있다.

철(iron)은 공기 중에 노출되면 corrosion반응이 일어나 oxidation이 된다. (Fig. 6) 그러나 철이 트리클로로에틸렌(TCE), 사염화탄소, 다이옥신, PCB와 같은 오염물질과 반응하면, 이들 유기 분자들은 훨씬 독성이 적은 간단한 탄소 화합물로 분해된다. 또한 실험실이나 필드에서 수집된 실험결과들은 나노size의 철 입자들이 다양한 통상의 환경 오염물질(염소화 유기 용매, 유기염소 살충제, PCB 등)의 완전한 변환과 독성 저감에 매우 효과적임을 보여준다. (Fig. 7)

Natural water에서 corrosion reaction에 이용 가능한 primary components은 dissolved oxygen(DO)와 H₂O이며, 전자의 반응이 열역학적으로 더 우세하게 반응된다. (Eqs. (1) and (2))



Ferrous iron(Fe²⁺)은 위 반응의 primary product이며, 차례로 다음의 oxidative transformation을 거친다. (Eqs. (3) and (4))



위의 반응의 결과로 proton이 소비되며, hydroxyl ion이 생성되면서 solution의 pH가 증가하게 된

다. 이러한 반응은 lab-scale에서 nZVI의 aqueous reaction 실험의 초기에 관찰된다. 또한 nZVI의 높은 표면반응성에 때문에 다량의 nZVI가 aqueous system에 injection되었을 때, 화학적으로 산소 및 다른 산화 가스 또는 증기의 제거에 의해 산화가 방지되는 reducing condition을 빠르게 형성할 수 있다 (Eqs. (2) and (4)). 철의 aqueous corrosion reaction으로 형성된 reducing condition은 contaminants의 제거를 더욱 효율적으로 일어나게 한다.

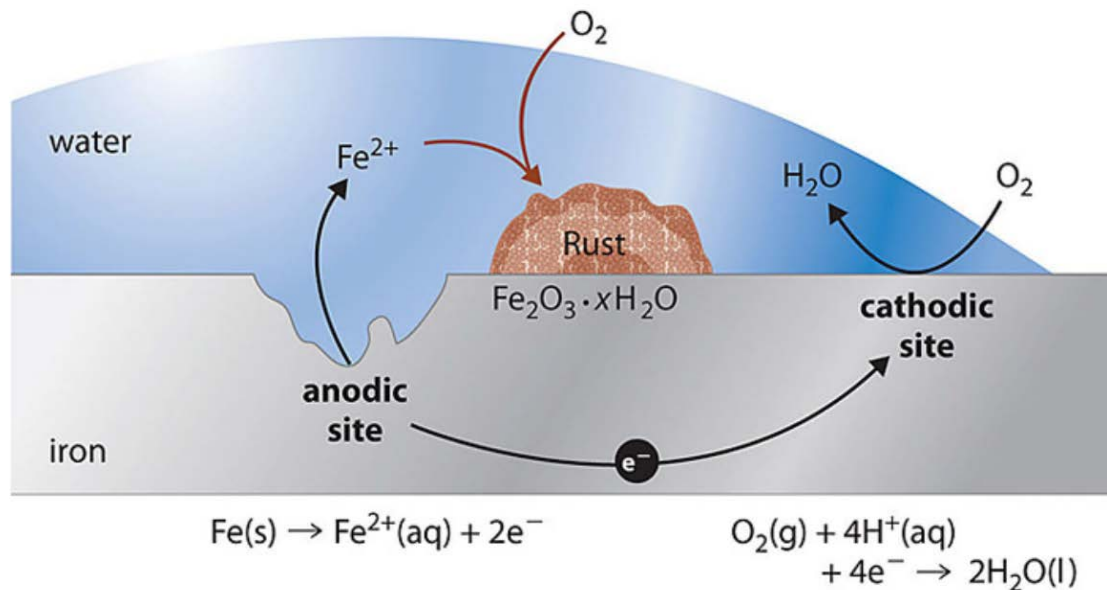


Figure 6. Corrosion of iron in atmosphere. As the reduction of oxygen is coupled to the oxidation of iron, this can result in a dramatic increase in the rate at which iron is oxidized at the anode.

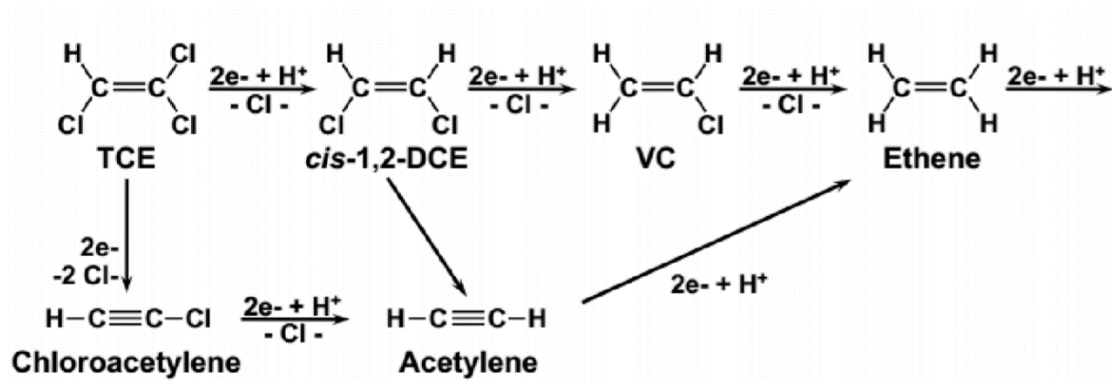


Figure 7. Chemical Decomposition reaction of TCE using nZVI (Mueller and Nowack, "Nanoparticles for Remediation", Elements 6, 2010)

2. Fate of nZVI in the Edible Plant

2.1. Concerns for eco-toxicity of nZVI in living system

나노물질의 독성은 10^{-9}m 단위 수준의 size로 인한 bacteria와 같은 미생물의 세포막 투과능력의

증가와 전체 원자에 대한 표면원자의 비율의 증가에 의한 높은 surface energy에 의해 생기는 생체 반응력, 뿐만 아니라 변화된 표면특성에 의한 생체 반응성 증가에 의해서도 유발될 수 있다. 동물 실험을 통해 탄소나노튜브의 폐, 소화기관 및 뇌로까지의 침입에 대한 가능성이 관찰됐으며, 더 나아가 석면처럼 생체에 축적될 개연성마저 제기되고 있다. 뿐만 아니라 Environmental remediation에 사용되는 ENPs(engineered nanoparticle)와 같은 나노물질들이 인체나 생태계에 존재하는 미생물, 식물 등에 노출되었을 때 미칠 수 있는 잠재적인 영향에 대한 우려 또한 커지고 있다. 현재 주목받고 있는 nZVI를 이용한 토양, 지하수 오염물질의 In-situ treatments 방법 또한 이러한 독성에 대한 우려를 없애기 위해 nZVI가 생태계에서 어떠한 방식으로 거동하여 유기체로 uptake, distribution 그리고 transformation이 되는지 연구할 필요가 있다.

연구에 따르면, nZVI를 이용하여 높은 농도의 bicarbonate를 함유하고 있는 ground water에 존재하는 U(Uranium)과 laboratory synthetic water이 함유하는 U을 비교제거실험을 진행하였고, 그 결과, 초기에는 두 sample 모두에서 매우 빠르고 높은 비율로 U(Uranium)이 제거되었지만, 1주일 이후부터 3개월에 걸쳐 실제 system인 groundwater sample에서 laboratory synthetic water와는 달리 대부분의 U이 재 방출 되었다고 보고되었다, (Fig. 8). 지금까지 nZVI에 이용한 오염물질을 제거에 관한 연구는 natural water와 실제 soil과 같은 complexing agents들의 영향을 간과해왔다. 실제 natural systems 에서는 미생물과 식물, 토양 내 존재하는 competitive chemical reaction 그리고 remobilisation와 같은 영향을 고려해야한다.

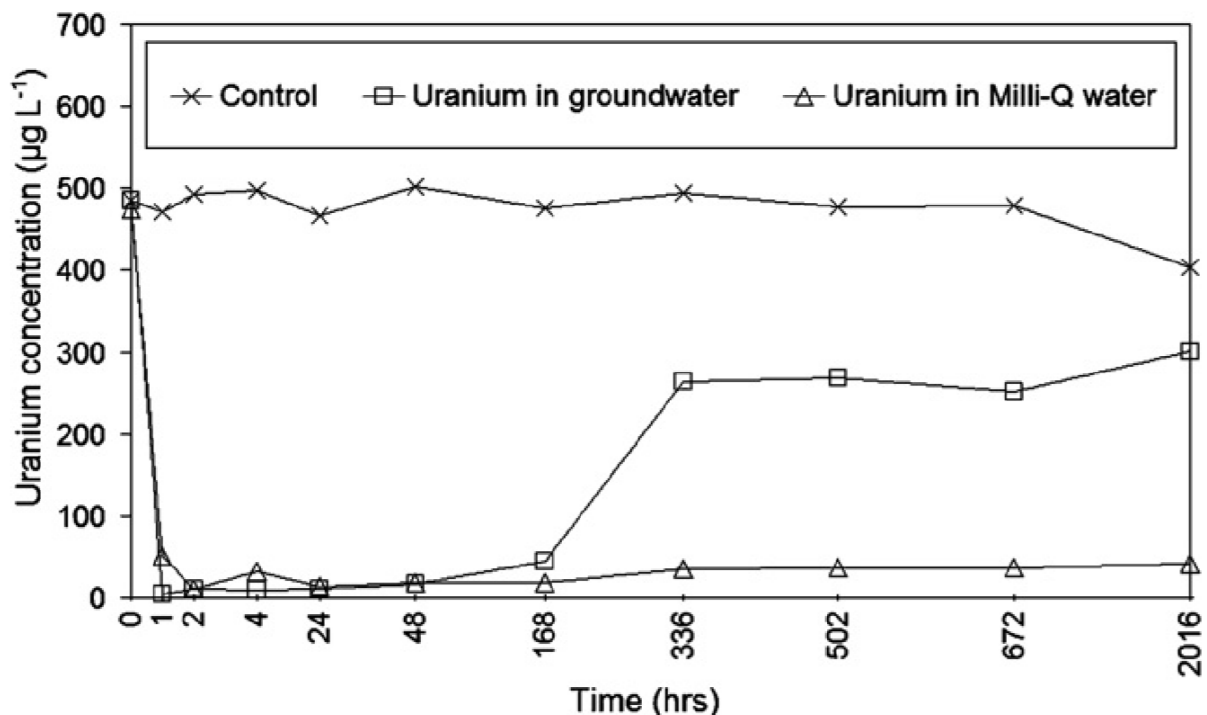


Figure 8. The removal of aqueous uranium from groundwater and laboratory synthetic water using nZVI at 0.25g/L over a 3month time period.

2.2. The reduction-based strategies of iron acquisition in plant

향 후 지하수와 토양과 같은 실제 environmental matrix에서 nZVI를 이용하여 organic or nonorganic contaminants를 제거를 위한 연구 이전에, living system에서 nZVI의 biotransformation 그리고 앞 선 실험에서 보여준 nZVI의 remobilisation과 같은 영향을 고려해야한다. 먼저 토양에서 자라는 plant와 같은 유기체가 어떻게 iron을 uptake하고 그 것이 유기체 내에서 어떠한 과정으로 biotransformation되어 뿌리로부터 싹으로 distribution 되는지 또 nZVI가 일반적으로 토양내 iron과 달리 독성을 나타내는지에 대해 연구할 필요가 있다.

일반적으로 plants 에서 2개의 iron acquisition pathways를 고려할 수 있다: (1) reductive and proton-promoted processes and (2) secretion of plant-borne chelate transporters (phytosiderophores) with a high affinity for Fe(III). reductive and proton-promoted processes strategy의 예로, *Arabidopsis thaliana*(애기장대)식물은 iron deficiency에 반응하여 표피에서 AHA H⁺ATPase activity에 의해 rhizosphere로 protons을 방출시킨다. 이 것은 주위의 media의 pH를 낮춰 Iron compounds의 solubility를 증가시킨다. *Cucumis sativus*와 같은 여러 쌍떡잎 식물들은 CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ 와 같은 organic ligands를 생산하여 Iron solubility를 높인다. 또한 Low molecular weight organic acids (LMWOAs)는 plant root로부터 생산되는 삼출물로서 rhizosphere의 pH를 낮추어 insoluble iron을 soluble하도록 만든다.

2.3. Method

2.3.1 Determination of Iron

nZVI의 bioavailability를 확인하기 위해 plant tissues에서의 Iron accumulation의 정도를 분석할 필요가 있다. 뿌리를 통해 흡수되지 않고 root tissues에 흡착되어 있는 surface-bound iron particle를 제거하기 위해 tap water, 10mM CaCl₂ solution, 그리고 DI water를 이용하여 washing을 한다. 이 후 root와 shoot sample을 건조시키고, 105 °C에서 60% HNO₃ and 30% H₂O₂ 혼합한 nitric acid mixture에 녹인 후 ICP-OES 기기를 이용하여 root and shoot sample에 존재하는 각 각의 total iron을 측정한다.

2.3.2. Magnetic Property Measurement

ICP-OES로 분석한 root and shoot sample의 total iron은 토양 속 ionic form와 Nanoparticle 두 물질로부터 얻어 질 수 있기 때문에, 이를 구별하기 위해 plant 내에 존재하는 magnetic particles을 관찰할 수 있는 SQUID measurements를 수행한다. Cucumber 내에서 nZVI로부터 transformation될 수 있는 reference compounds는 Maghemite, Lepidocrocite, Goethite, 그리고 Fe-citrate이며, 이를 이용하여 root sample과 shoot sample내 iron의 출처를 분석할 수 있다.

2.3.3. Microscopic Observation

비록 nZVI의 primary size는 대략 60nm이지만, distilled water에서 particle들은 약 200~300nm의 직경으로 aggregation이 된다. 또한 nZVI는 Hoagland's solution에서 negative charge를 띄기 때문에 쉽게 aggregation이 되며, 그 때문에 hydrodynamic diameter는 1000 mg/L- nZVI의 농도에서 약 8500nm까지 증가하게 된다. 이러한 nZVI의 morphology와 size는 high resolution-transmission electron microscopy (HR-TEM)과 field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM)과 같은 전자현미경을 이용하여 관측이 가능하다. 또한 nZVI의 식물의 cell wall에 대한 투과 정도를 조사하기 위해 HR-TEM 분석이 이용될 수 있다. 뿐만 아니라 주사현미경과 에너지분산형 X-ray분석기 (Energy Disperse X-ray Spectrometer)가 결합된 분광분석기술을 이용하여 particle의 구성성분과 비율까지 알 수 있다. 이를 통해 Cucumber Plant에서 nZVI의 distribution을 조사할 수 있다.

2.3.4. Synchrotron-Based X-ray Absorption Spectroscopy

X-ray Absorption Spectroscopy analysis는 미시적인 세계인 원자 수준에서 valence electron이 아닌 core electron을 excited 시킬 수 있는 X선을 시료에 주사하여 생기는 흡수, 방출된 에너지를 측정하여 시료의 조성을 분석할 수 있는 분석법이다. 이 분석법을 이용하여 식물의 root와 shoot에서 발견된 biotransformation된 iron nanoparticles의 compositions을 분석하고 식물에 흡수된 nZVI의 speciation을 조사할 수 있다.

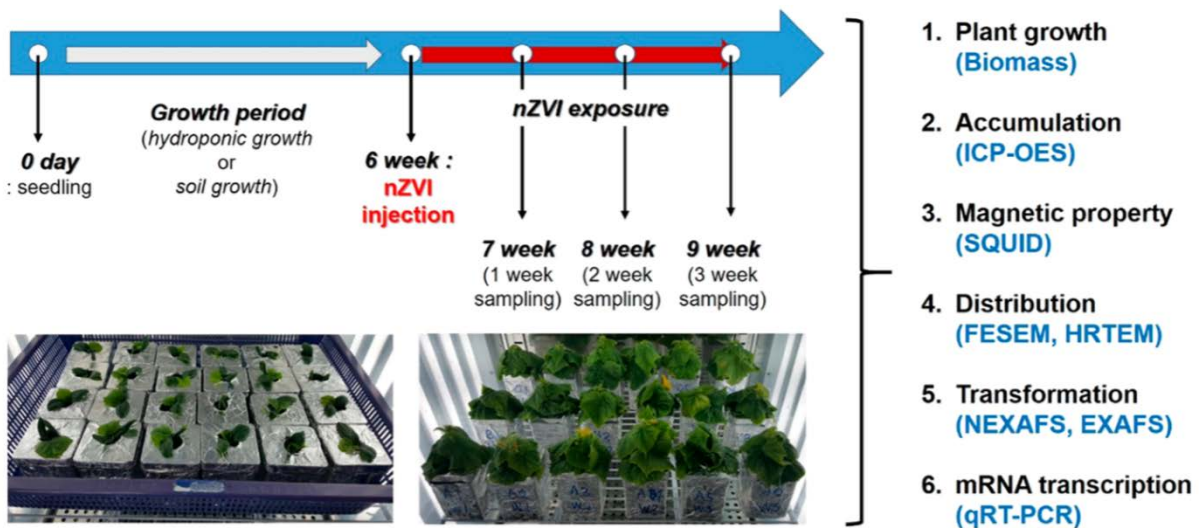


Figure 9. Schematic diagrams showing the preparation of experimental cucumber samples and procedure of nZVI fate analysis methods.

Reference

1. Kyung-Ho Kim. Nanoparticle Applications in Environmental Remediation. Dae-Sup So Department of Industry and Market Analysis, Korea Institute of Science and Technology Information공업화학 전망, 제19권 제4호, 2016
2. Xinzheng Lan, Silvia Masala & Edward H. Charge-extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics, Sargent ,Nature Materials volume 13, pages 233–240 (2014)
- 3.R.A. CRANE, T.B.Scott. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. Journal of Hazardous Materials 2012,211-212,112-125
4. Dhar Dwivedi& Hakwon Yoon. Uptake, Distribution, and Transformation of Zerovalent Iron Nanoparticles in the Edible Plant Cucumis sativus Amarendra, Environ,Sci.Technol. 2018,52, 10057-10066